

アルミニウムと塩酸の反応の速さ

関 川 隆*

この研究は、アルミニウムと塩酸の反応について主として反応速度の面から検討したものである。その結果、この反応の速さには塩酸の濃度はもちろんのことアルミニウムの純度や表面状態が大きく関係していることがわかった。また、同温度であっても高濃度の塩酸になると2つの速度定数が存在していること、活性化エネルギーが比較的大きいことが明らかになった。さらに、アルミニウムの表面を変化させることや金属化合物の溶液を加えることによって、反応開始時間を短縮させるなど、教材面から若干の考察を加えた。

1 はじめに

小学校学習指導要領B区分の「物質とエネルギー」における溶液や溶解に関する内容では、温度と溶ける速さ、温度と溶解度、溶液の密度、溶質と溶液の性質の関係などを身近な物質を用いて取り扱うようになっている。

溶液や溶解の内容として、6年で「水溶液には金属を溶かすものがあること」¹⁾の学習があり、水溶液に金属を触れさせる観察をさせている。泡が激しく出たり、発熱したり、金属が溶けて見えなくなったりするような著しい変化の見られる現象をとおして、児童に直接経験させることにより、水溶液の見方を多面的にとらえさせようとしている。

この学習場面で、多くの教科書は、金属としてアルミニウムをとりあげ、これを水酸化ナトリウム水溶液や塩酸水溶液に入れて反応させている。しかし、これらの場合には問題点がいくつかあり、前者の問題の解明として野田の提案²⁾がある。後者については、反応が開始するまでに時間がかかり、授業時間のロスが多く、しかも反応が加速度的に進むため、その過程を詳しく調べるのに困難である。

しかし、これらの問題点について教材面からの検討した報告がみあたらない。

筆者は、アルミニウムと塩酸の反応を反応速度の面からとりあげ、反応次数、速度定数、活性化エネルギーの測定をとおして、反応の進み方について検討した。

その結果、いくつかの基礎的な資料を得ることができたので、その概要について報告する。

2 理 論

反応速度は、単位時間あたりの反応物質または生成物質の濃度変化で表わされる。

一般に反応系の物質の濃度は、反応時間とともに減少し、反応開始から t 時間後の物質の濃度を C とするとき、反応速度は v は次式で求められる。

$$v = -dc/dt \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

* 理科長期研修員（上越市立教育センター，上越市立直江津小学校）

したがって反応次数を n とすれば、速度式は $v = k C^n$ となるが、一般に金属と酸の反応では酸濃度に対して一次的に進行すると報告されているので、次の速度式が成り立つ。

$$v = k C \dots\dots\dots ②$$

アルミニウムと塩酸の反応は固相と液相による反応であるため、塩酸の濃度のほかにアルミニウムの表面積によって反応の速さが影響される。しかし、アルミニウムが塩酸に対して多量あれば、反応中の表面積は変化しないとみなすことができるので、反応の速さは塩酸の濃度のみに関係し、②式を適用できる。

②式を積分して得られた式を変形すれば、次式が得られる。

$$\log C = - \frac{k t}{2.303} + \log C_0 \dots\dots\dots ③$$

③式は $\log C$ と t に関する一次方程式であり、そのグラフは直線となりグラフの勾配から速度定数 k を求めることができる。

活性化エネルギー E_a は、Arrhenius の経験式のとった④式にもとずき、 $\log k$ と $1/T$ のグラフ(アレニウスプロット)をつくれば、その勾配から求めることができる。

$$\log k = - \frac{E_a}{2.303 R T} + \log A \dots\dots\dots ④$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 A は定数(頻度因子)である。

3 実 験

(1) 実験装置

アルミニウムに塩酸を加えて発生する水素を図1の装置で捕集する。水素捕集器は塩酸の濃度が、 4 mol/l 以下の場合には 500 ml のメスシリンダーを用い、それより高濃度では 1000 ml メスシリンダーを用いた。図1の中の二重水槽は、水柱圧の補正を容易にするために基準水面を一定に保つものである。

(2) 実験方法

さ状ガス発生器の一方の脚に既知濃度の塩酸 10 ml と他方の脚に表面積 10 cm^2 (たて 1 cm , 横 4.5 cm , 厚さ 0.09 cm) のアルミニウムを入れ、恒温槽中に5分以上浸した後に反応させた。

主として使用した塩酸は、 2 mol/l , 3 mol/l , および 4 mol/l である。また、使用したアルミニウムは市販アルミニウムと高純度アルミニウムであり、必要に応じていろいろ表面処理したものを使用した。

発生する水素量は 0.5 分または 1 分ごとに測定し、 1 分間の発生量が捕集器の最小目盛りになるまで測定した。

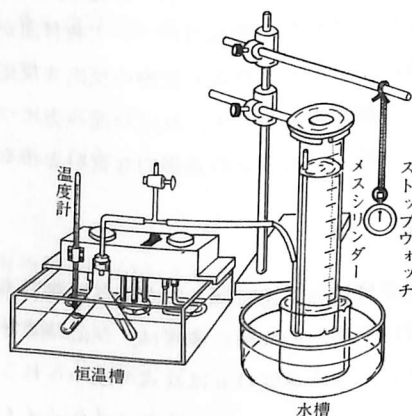


図1 実験装置

(3) 結果の処理

各時間ごとの塩酸の濃度 C は、発生した水素量から計算によって求めた。なお水素発生量は実験時における室温、水蒸気圧、大気圧をもとに補正した。塩酸の各濃度における反応速度 v は濃度と時間の関係を示すグラフから、速度定数 k や活性化エネルギー E_a はそれぞれ③④式に基づくグラフから求めた。

4 実験結果とその考察

(1) 市販アルミニウムと塩酸濃度の関係

小中学校では、 3 mol/l から 4 mol/l の濃度の塩酸が実験に用いられることが多いので、 2 mol/l 、 3 mol/l および 4 mol/l の濃度と市販アルミニウムの反応の進みを調べた。図2はその結果である。

図3から明らかなように反応の進み方は、 2 mol/l 、 3 mol/l および 4 mol/l の塩酸では、それぞれ30分、18分および10分まできわめて緩やかであり、水素の発生はほとんどみられない。換言すれば、塩酸の濃度が高くなるほど反応が急激に進みだすまでの時間が短くなっている。しかし、 2 mol/l から 4 mol/l の塩酸を用いる限り、授業において反応がじゅうぶん認識できる速さに達するまでには、かなりの時間を要することになる。

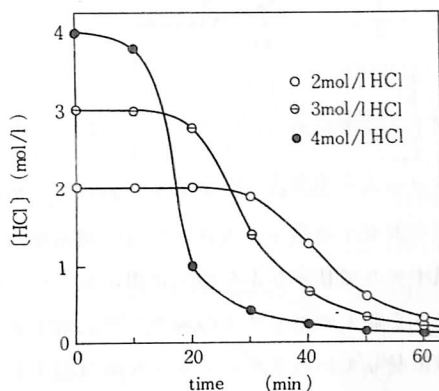


図2 塩酸の濃度変化

このことは、塩酸の濃度に関係するほかに、アルミニウムの表面状態の影響によるものと思われる。

(2) アルミニウムの表面状態・純度と反応の進み方

(a) 表面状態

表1は、アルミニウムの表面状態をいろいろの方法で処理した場合の反応において、反応が急激に進みだすまでの時間をまとめたものである。図3は、表1中の 2 mol/l 塩酸の反応の進み方を調べた結果である。

表1に示したように反応が急激に進みだすまでの時間は、アからオのように長時間を要する場合と、カからクのように短時間の場合とに大別できる。図3からも同様のことがいえる。

表1 反応が急激に進みだすまでの時間

表面の処理方法		2 mol/l 塩酸	4 mol/l 塩酸
ア	市販アルミニウム	30分	10分
イ	表面をアセトンで洗浄したアルミニウム	26	9
ウ	表面をやすりで磨きアセトンで洗浄したアルミニウム	26	8
エ	5 mol/l 塩酸 (1分) 処理後水洗したアルミニウム	25	9
オ	5 mol/l 塩酸 (1分) 処理後直ちに実験したアルミニウム	20	8
カ	表面をやすりでよく磨いたアルミニウム	6	3
キ	2 mol/l 塩酸 (30分) 処理後水洗したアルミニウム	1	0.5
ク	2 mol/l 塩酸 (30分) 処理後直ちに実験したアルミニウム	1	0.5
ケ	2 mol/l 塩酸 (30分) 処理後3日後実験したアルミニウム	10	

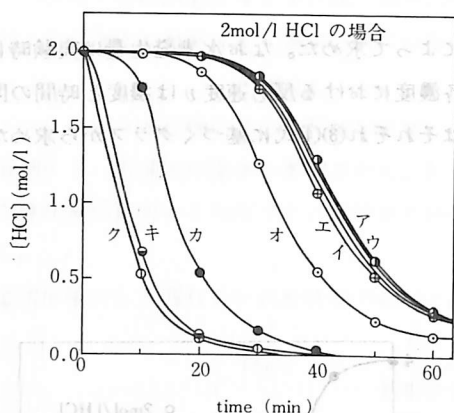


図3 表面状態の違いによる反応の進み方

アルミニウムが溶け終わったにもかかわらず、酸化アルミニウムと思われる物質が残る。これは、アルミニウムの表面に被膜が生成されて反応開始を遅くさせていると考えられ、前述したことと一致する。

紙やすりでじゅうぶん酸化被膜を取り除いたアルミニウム(表1のカ)と長時間塩酸に浸したアルミニウム(表1のキとク)の場合、反応時間までに5分以上の差がみられる。これは、キとクの場合塩酸に浸してからアルミニウムを取り出すと表面がやや黒ずんで、亜鉛と塩酸の場合にみられると同様に、アルミニウムの表面に鉄、銅、亜鉛の不純物を含んだと思われる付着物がみられ、これが、キとクの反応を速めていると考えられる。

(b) アルミニウムの純度と反応の進み方

表2は、市販アルミニウムおよび高純度アルミニウムと塩酸の反応において発生する水素量の違いを調べた結果である。アルミニウムの表面はいずれもよく磨き30℃の恒温槽中で行った。

その結果、市販アルミニウムと塩酸の反応では塩酸の濃度に比例して水素が発生し、表2に示したように、実験開始から60分までに理論値に近い発生量となった。一方、高純度アルミニウムと塩酸の反応では、表2に示したように、発生する水素量は塩酸の濃度に関係なくきわめて少なかった。また、濃塩酸に高純度アルミニウムを入れ、加熱してもわずか70.5 mlの水素しか捕集できなかった。

このことから純粋のアルミニウムはほとんど反応せず、アルミニウムに含まれるなんらかの不純物が反応に必要であることが推定できる。よく磨いたアルミニウムより長時間塩酸に浸したアルミニウムがより速く反応を開始する(表1)が、この原因も塩酸に浸されている間にアルミニウムの表面に不純物が蓄積され、この不純物が反応の速さに関係していると考えれば説明可能である。

表2 塩酸とアルミニウムの反応による発生水素量

塩酸の濃度 (mol/l)	2	3	4	5	6	12
市販アルミニウムの発生水素量 (ml)	221	332	446	558	670	
高純度アルミニウムの発生水素量 (ml)	4.5	7.2	7.2	7.1	7.2	70.5
理論値による発生水素量 (ml)	224	336	448	560	672	

(3) 反応速度

塩酸に混入させた不純物やアルミニウムの表面状態が反応の速さにどのような影響を及ぼすかを調べるため、下記の方法で実験を行った。

(a) 金属化合物を添加した塩酸とアルミニウムの反応

市販・高純度アルミニウムともに、不純物として他の金属をわずかに含んでいる(表3)。

これらの微量金属が反応の速さに影響を及ぼすという仮定に基づき、あらかじめ塩酸に硫酸銅、硝酸第二鉄、塩化ニッケル、塩化カルシウムを添加した溶液を用いて調べた。

図4は、4種類の金属化合物について2 mol/l 塩酸に0.1 mol/l に調整した金属化合物を1 ml 加え、30℃の恒温槽中で行ったものである。

表3 アルミニウムの不純物の含有率(原子吸光分析による測定)

成 分	Al	Ca	Fe	Mn	Zn
市販アルミニウム (%)	99.4680	0.0859	0.4370	0.0047	0.0046
高純度アルミニウム (%)	99.9735	0.0037	0.0207	0.0010	0.0011

(新潟大学理学部)

その結果、市販アルミニウムは塩酸だけの反応よりも反応開始までの時間が速いと同時に反応も短時間で終わることがわかった。特に硫酸銅を含む溶液では反応が急激に進みだすまでの時間や反応終了までの時間が短く、有効な反応促進剤といえる。

図5は、アルミニウムの表面処理の有無と硫酸銅溶液による反応の進み方を調べたグラフである。

このグラフから明らかなように、表面被膜をよく取り除き、さらに硫酸銅を加えると、反応開始までの時間および反応終了の時間は特に短くなることがわかる。

図5から速度定数 k は表面処理したものとしらないものに違いがあることと、後述するように硫酸銅の添加量によって速度定数 k が変わることがみられ、これらを調べるため表面被膜をつけた場合とそれをよく取り除いた場合について実験を行った。

(b) 表面被膜をつけた場合

1 mol/l, 0.1 mol/l および0.01 mol/l 硫酸銅溶液1 mlを含む2 mol/l および4 mol/l 塩酸とアルミニウムを反応させ、反応時間と濃度変化の対数をグラフに表わしたのが、図6、図7である。また、0.1 mol/l 硫酸銅と2 mol/l, 3 mol/l および4 mol/l 塩酸とアルミニウムを反応させ、同様に表わしたのが図8である。表4

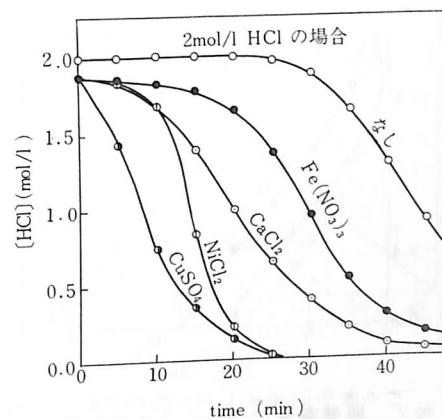


図4 金属化合物と反応の進み方

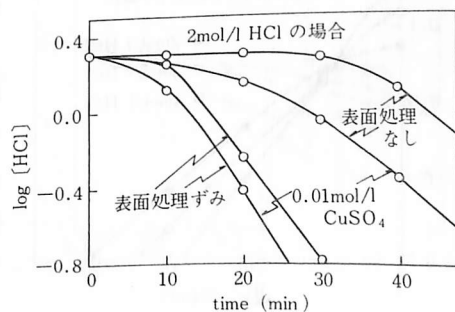


図5 表面状態の違いと硫酸銅の関係

表4 市販アルミニウムと塩酸の速度定数 (min^{-1})

硫酸銅濃度 \ 塩酸濃度	1 mol/l	2 mol/l	3 mol/l	4 mol/l
1 mol/l	0.53×10^{-1}	1.91×10^{-1}	3.50×10^{-1}	
0.1 mol/l	0.27×10^{-1}	1.12×10^{-1}	1.60×10^{-1}	2.33×10^{-1}
0.01 mol/l		0.58×10^{-1}	0.76×10^{-1}	1.26×10^{-1}

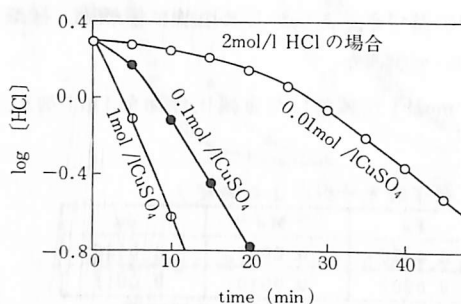


図6 硫酸銅量の違いによる濃度変化

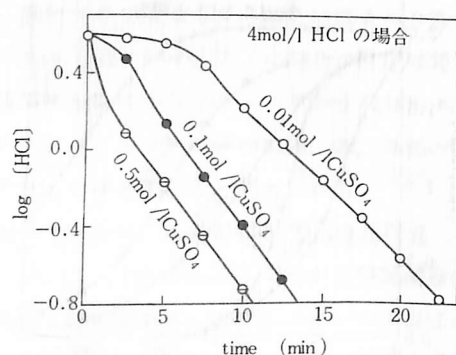


図7 硫酸銅量の違いによる濃度変化

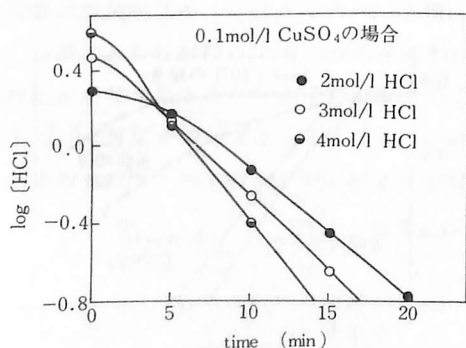


図8 塩酸濃度の違いによる濃度変化

には硫酸銅溶液の濃度を変えたときの速度定数を示した。

図6, 図7および図8のグラフからわかるように硫酸銅および塩酸の濃度が大きいほど反応開始までの時間や反応終了時間が短くなっている。また, 各グラフとも一定時間以降ほぼ直線となり, この反応は一次反応といえる。

市販アルミニウムと 2 mol/l, 4 mol/l 塩酸の速度定数は 0.06 min^{-1} , 0.14 min^{-1} であり, 0.01 mol/l 硫酸銅を加えても, その値はあまり変わらない。しかし硫酸銅の濃度が高くなると速度定数が大きくなり, 濃度が10倍変化すると約2倍となる。なお, この反応で最終的に捕集された水素量は, 塩酸の濃度から推定される理論値と一致し, 硫酸銅溶液の濃度には関係しない。

(c) 表面被膜をよく取り除いた場合

表1のカークのように表面被膜をよく取り除くと反応が急激に進みだすまでの時間や反応終了時間が短くなる。

また, 硫酸銅溶液のような金属化合物を加えると反応開始時間がより短くなり, 同時に速度定数が大きくなる。

このことから, 以下の実験は表面をよく磨き, 硫酸銅を含む塩酸溶液で実験を行った。

図9, 図10は, 3 mol/l および 4 mol/l 塩酸を市販アルミニウムと反応させ, $10 \sim 50^\circ\text{C}$ までの温度を変えたときの結果である。

実験の結果, 発生する水素量は塩酸濃度に比例し, 前述した理論値とはほぼ一致する。また反応が急激に進みだすまでの時間は, 表面を処理しないものや簡単に処理したものよりはるかに短くなる。さらに同濃度塩酸では温度が高くなるほど反応が急激に進みだすまでの時間が短く反応終了も短くて済む。

速度定数は塩酸の濃度, 硫酸銅溶液の濃度, 実験温度が高いほど大きく, 表面処理をよくしてあるほど大き

くなる。

塩酸濃度の低い場合のグラフはある時間以後直線になるのに対して、高濃度のグラフは図10のように折れ曲がる。グラフから変曲点をとってみると、どれもほぼ等しい濃度で変曲している。最初の反応では速度が大きく、ある濃度になると速度が小さくなり、初めの速度の $1/2$ 以下となる。5 mol/l 塩酸も 6 mol/l 塩酸でも同じような傾向を示した。

このように塩酸の濃度によって反応の途中で速度が変わることは、アルミニウムの表面に蓄積される不純物の量や反応の機構の変化と関係するのではないと思われるが、詳しくは調べられなかった。

純粋なアルミニウムについても表面を紙やすりでよく磨いて実験したが、発生する水素量がきわめて少なく塩酸とはほとんど反応しなかった。また、硫酸銅を加えるとその量に応じて発生する水素量が増加するが、理論値から大きくずれ定量的な扱いができなかった。

これまでの実験結果からアルミニウムと塩酸の反応において塩酸中に混入された金属イオン、たとえば銅イオンがアルミニウムに析出することにより、アルミニウムのイオン化が容易になり、反応を速める要因となっているといえる。

(4) 活性化エネルギー

図9, 図10から速度定数 k は温度が 10°C 上昇するとに 1.5 ~ 2.5 倍ほど大きくなっている。これは反応が温度の影響を受けやすいことを示すものであり、硫酸銅溶液を加えた反応についても同様のことがいえる。このように反応が温度の影響を受けやすいということから、この反応における活性化エネルギーはあまり小さな値になるとは考えられない。

図11の勾配、 $-E_a/2303R$ から算出される活性化エネルギーは表5のとおりである。0.01 mol/l 硫酸銅を加えた塩酸と加えない塩酸の活性化エネルギーは同じ傾向がみられる。また、これらの値は、活性化エネルギー 4.2 kcal/mol である塩酸と亜鉛の反応⁴⁾の約 2.1 ~ 3.6

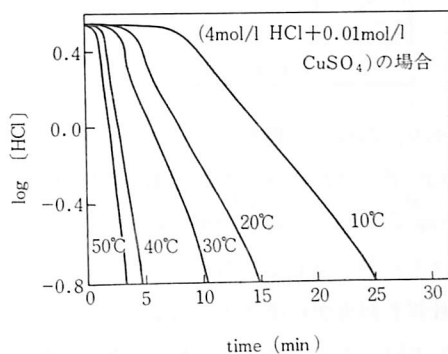


図9 温度の違いによる反応の進み方

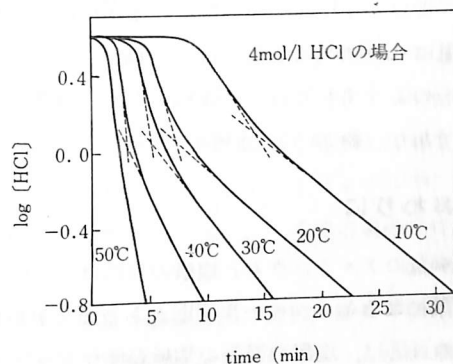


図10 温度の違いによる反応の進み方

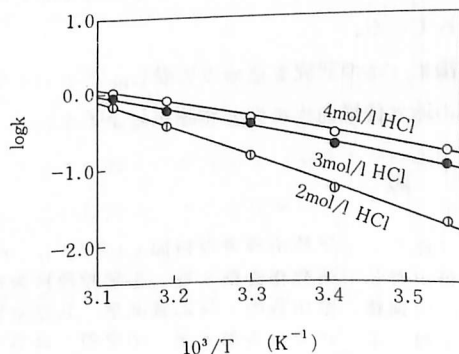


図11 アレニウスプロット

表5 活性化エネルギー (E_a) (kcal/mol)

塩酸の濃度 (mol/l)	2	3	4
塩酸のみ	15.28	9.80	8.90 (9.16)*
0.01 mol/l 硫酸銅溶液を含む塩酸	13.75	9.82	9.16

*の値は反応開始直後にみられる活性化エネルギーである

倍であり、温度の影響を受けやすい反応といえる。

図10のグラフから低濃度の塩酸の反応ほど活性化エネルギーが大きく、高濃度では小さくなっている。

図10にみられる高濃度塩酸において速度定数のちがいによる活性化エネルギーは、表5にみられるようにほとんど一致している。

(5) 教材の観点からのアルミニウムと塩酸の反応

純度の高いアルミニウムは高温で長時間保持しないとほとんど反応しないので、市販のアルミニウムがよいと思われる。しかし、反応が開始するまでに相当時間を要し、表面処理をじゅうぶんにする必要がある。金属化合物を塩酸中に加えることにより表面を磨く作業がいくらか緩和できるが、加える金属化合物の溶液が着色していることが多く、反応の前後に色が変化したり、着色物質が析出することがあるので注意しなければならない。金属化合物としては図4から硫酸銅が最もよいといえるが、この際加える量は0.01 mol/l 溶液 1 ml 以内とすべきであろう。

反応のようすをくわしく観察したり、授業中での実験時間から考慮すると、塩酸の濃度は3~4 mol/l ほどであり、約30℃の水槽中で行うことが適切と考える。

5 おわりに

過剰量のアルミニウムと塩酸の反応は一次反応であることが確かめられた。同温度であっても高濃度の塩酸になると2つの一次反応があることがわかった。

この反応は、塩酸の濃度や実験温度など反応系に直接かわる条件のほかに、アルミニウムの表面状態やアルミニウムの純度が大きく影響を及ぼしている。また、反応は金属化合物を溶液中に加えることによって触媒的に促進される。

本研究は、教材化という面からも検討を加えたが、いまだ不備の資料も多く、今後検討する面が多く残されている。

最後に、この研究を進めるに際し、アルミニウムの定量分析を快く引き受けていただいた新潟大学理学部の鈴木俊雄先生に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 文部省：小学校指導書理科編(1978) 97~99
- 2) 野田善弘：研究報告第8号 小学校理科教育に関する研究(1976) 53~60
- 3) 広田鋼蔵，桑田敬治：反応速度学 共立全書(1972) 194~205
- 4) 工藤貞重：研究報告第9号 中学校・高等学校理科教育に関する研究(1976) 17~24
- 5) キース・J・レイドラー：化学反応速度論